

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/035819 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C11D 17/00, 3/20, 17/04, 3/00, 11/00, 3/02

(74) Mandataire : **LIGNEAUT, Florence**; Rhodia Services,  
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches  
de Lyon BP62, F-69192 Saint Fons Cede (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/03611

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
22 octobre 2002 (22.10.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0113657 23 octobre 2001 (23.10.2001) FR  
0204337 8 avril 2002 (08.04.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR]**;  
Avenue Ramboz, B.P. 33, F-69190 Saint-Fons (FR).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **JOUBERT,**  
**Daniel [FR/FR]**; 26, hameau du Bois du Luddé, F-60500  
Vincuil Saint Firmin (FR). **ROCHE, Eric [FR/FR]**;  
Route de Mongey, F-38200 Luzinay (FR). **CARVALHO,**  
**Quintino [BR/FR]**; 2, place Jules Ferry, F-69006 Lyon  
(FR). **AUBAY, Eric [FR/FR]**; 1ter, rue de Matz, F-94170  
Perreux sur Marne (FR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.*

(54) Title: ACID SCALE PREVENTIVE TABLET AND THE USE THEREOF IN AUTOMATIC DISHWASHING

(54) Titre : TABLETTE ANTITARTRE ACIDE ET SON UTILISATION EN LAVAGE AUTOMATIQUE DE LA VAISSELLE

(57) Abstract: The invention relates to a scale preventive formulation (A) in the form of a tablet that is used for the upkeep of dishwashers and/or crockery therein. The inventive formulation comprises an acid scale preventive agent having a melting point that is at least equal to 80 °C and a solubility of at least 15g/l in municipal water at the supply temperature thereof. Said formulation is made up of two components and takes the form of a two- or multi-layered tablet consisting of a scale preventive part comprising the scale preventive formulation (A) and a washing part.

(57) Abrégé : Formulation antitartre (A) sous la forme de tablette, pour l'entretien des lave-vaisselle et/ou pour l'entretien de la vaisselle en lave-vaisselle, comprenant un agent antitartre acide de point de fusion au moins égal à 80°C présentant une solubilité d'au moins 15g/l dans de l'eau de ville à sa température d'alimentation. Formulation bicomposant sous forme de tablette double couche ou multicouche comprenant une partie antitartre constituée par la formulation antitartre (A) et une partie lessivienne.



WO 03/035819 A1

## **TABLETTE ANTITARTRE ACIDE ET SON UTILISATION EN LAVAGE AUTOMATIQUE DE LA VAISSELLE**

La présente invention a pour objet une formulation antitartre acide sous  
5 forme de tablette et son utilisation en lavage automatique de la vaisselle ; la  
formulation présente l'avantage d'éviter le phénomène de dépôt de précipités  
calcaïques (« filming »), ainsi que de présenter un effet curatif de détartrage de  
la vaisselle et des éléments chauffants et des parois intérieures de la machine.  
Un autre objet consiste en une formulation bicomposant antitartre et  
10 détergente, sous forme de tablette et leur utilisation pour le lavage  
automatique de la vaisselle.

Le phénomène de « filming calcaire » (voile ou dépôt sur la vaisselle), qui  
nuît particulièrement à l'aspect de la vaisselle (et à son hygiène), notamment  
pour les articles en verre, est un phénomène cumulatif qui devient visible  
15 après plusieurs lavages consécutifs des mêmes articles de vaisselle (en  
général après 3 à 10 lavages selon la dureté de l'eau utilisée).

Ce phénomène est dû à la précipitation des sels calcaïques insolubles,  
notamment du carbonate de calcium à partir du bicarbonate de calcium, sous  
les actions disjointes ou conjointes de l'élévation de température au cours du  
20 lavage et des rinçages, ainsi que du pH alcalin de la phase de lavage ; les  
compositions sont en effet alcalines pour des nécessités de performance de  
lavage et de non corrosion des matériaux.

La détection visuelle du « filming » par accumulation de lavages  
s'explique par un phénomène classique de nucléation/croissance des cristaux  
25 de sels de calcium et/ou de magnésium.

Il a été proposé (US-A-5,783,540 et WO 02/04588) d'utiliser, pour le  
lavage de la vaisselle en machine, des tablettes multicouches, comprenant  
une couche lessivienne basique agissant à l'étape de lavage principal et une  
couche « rinçante » comprenant des matières actives de rinçage, dont  
30 notamment des agents acides « antifilming » et antitaches, n'agissant qu'après  
l'étape de lavage. Afin de s'assurer que la couche « rinçante » ne libère ses  
matières actives qu'après l'étape de lavage, est mis en œuvre dans cette  
couche un matériau protecteur continu présentant un point de fusion de l'ordre  
de 55 à 70°C ou un polymère à propriété LCST (« Lower Critical Solution  
35 Temperature) adapté.

La Demanderesse a trouvé que les problèmes de « filming » en lave-  
vaisselle peuvent être résolus, et ce de manière simple, par mise en œuvre

d'une formulation antitartre acide sous forme de tablette, préalablement à l'étape de lavage principal.

La Demanderesse a trouvé une formulation antitartre sous forme de tablette, efficace pour résoudre les problèmes de « filming » en lave-vaisselle ;  
5 cette formulation antitartre permet en outre l'entretien du lave-vaisselle.

Un premier objet de l'invention consiste en une formulation antitartre (A) pour l'entretien de machine à laver la vaisselle et/ou pour l'entretien de la vaisselle en machine à laver la vaisselle, ladite formulation (A) étant caractérisée

- 10 • en ce qu'elle se présente sous la forme de tablette susceptible de former un bain aqueux de pH de 2,5 à 6,5, de préférence de 3,5 à 6,5, tout particulièrement de 3,5 à 5,5, dans les conditions d'usage (« working conditions ») de la machine à laver la vaisselle, préalablement à une opération de lavage principal
- 15 • et en ce qu'elle comprend un agent antitartre acide (aa) de point de fusion au moins égal à 80°C présentant une solubilité d'au moins 15g/l dans de l'eau de ville à sa température d'alimentation (de 5 à 25°C).

On entend par entretien de la vaisselle, entre autres, les opérations destinées à prévenir et/ou à éliminer les dépôts calcaires constitués de sels de calcium ou de magnésium insolubles (carbonates, silicates, phosphates, sulfates...). Cet entretien s'adresse d'ailleurs aussi bien aux pièces de vaisselle dans leur ensemble, verrerie, couverts, assiettes et plats en porcelaine ou céramique, et notamment les instruments de cuisson où de l'eau "dure" ou calcaire a pu être chauffée ou portée à ébullition, qu'à la machine à laver elle même, ses parois et ses éléments de chauffage (résistances électriques) qui sont le lieu privilégié des dépôts minéraux insolubles.  
20  
25

Ledit agent antitartre acide (aa) peut être choisi parmi les acides de pKa compris entre 2 et 6.

30 A titre d'exemple, on peut citer

- les acides aliphatiques polycarboxyliques contenant de 2 à 10 atomes de carbone, notamment les acides aliphatiques dicarboxyliques, comme les acides oxalique (C2), malonique (C3), succinique (C4), adipique (C6), pimélique (C7), subérique (C8), azélaïque (C9), sébacique (C10)
- 35 - les hydroxyacides ou acides-alcools, comme l'acide citrique, les acides tartriques
- l'acide sulfamique

- les orthophosphates et pyrophosphates acides monosodiques ou disodiques, et leurs hydrates
- le sulfate acide de sodium
- ou leurs mélanges, notamment ceux à base d'acide glutarique.

5        La formulation antitartre (A) peut être mise en œuvre pour éliminer, non seulement les sels insolubles de calcium ou de magnésium tels que les carbonates présents naturellement dans l'eau, mais aussi les sels insolubles pouvant se former accidentellement comme les phosphates de calcium en cas de mauvais fonctionnement du lave-vaisselle.

10       La formulation antitartre (A) comprend de préférence au moins 50%, tout particulièrement au moins 60% en poids d'agent antitartre acide (aa). Elle peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs autres, solides, choisis notamment parmi ceux permettant de faciliter sa dissolution dans l'eau froide, de complexer les ions calcium ou de faciliter son compactage ou sa

15       désintégration.

Parmi ces additifs autres, on peut mentionner :

\* des agents désintégrants et/ou effervescents en quantité de l'ordre de 5 à 40%, de préférence de 5 à 30% du poids de ladite formulation antitartre, comme

20       • les hydrocolloïdes d'origine végétale hydrophiles et gonflant en présence d'eau, tels que l'amidon et ses dérivés, la carboxyméthylcellulose réticulée,

• l'acétate de sodium, l'urée, l'acide maléïque, l'acide citrique, l'acide carbamique, les sucres

• les bicarbonates de métaux alcalins, de sodium notamment,

25       • des polymères ou copolymères rétenteurs d'eau et gonflant au contact de l'eau, tels que les polyacrylates de métaux alcalins réticulés ;

\* des agents solubilisants capables d'améliorer la vitesse de dissolution de ladite formulation antitartre, comme les polyéthylène glycols liquides de masse moléculaire inférieure à 800g/mol ou les polyéthylène glycols solides de

30       masse moléculaire supérieure à 1000g/mol, en quantité de l'ordre de 5 à 10 % du poids de ladite formulation antitartre ;

\* des agents séquestrants en quantité de l'ordre de 0,1% à 10% du poids de ladite formulation antitartre, comme les phosphonates et aminophosphonates hydrosolubles tels que les

35       • éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates,

• aminotri(méthylène diphosphonate)

• vinyldiphosphonates

- sels des oligomères ou polymères de l'acide vinylphosphonique ou vinylidiphosphonique
  - les sels de co-oligomères ou copolymères statistiques de l'acide vinylphosphonique ou vinylidiphosphonique et de l'acide acrylique et/ou de l'anhydride maléique et/ou de l'acide vinylsulfonique et/ou de l'acrylamidométhylpropane sulfonique
  - les sels d'acides polycarboxyliques phosphonés
  - les polyacrylates à terminaison(s) phosphonate(s)
  - les sels de cotéomères de l'acide vinylphosphonique ou vinylidiphosphonique et d'acide acrylique
- comme ceux de la gamme BRIQUEST® ou MIRAPOL A300 ou 400 de RHODIA ;
- \* des agents anti-mottants , tels que les silices amorphes précipitées ou de combustion, comme les Tixosil ou Tioxlex de RHODIA, les silico-aluminates précipités, en quantité de l'ordre de 0,1 à 2% du poids de ladite formulation antitartre ;
  - \* des additifs aidant à la mise en forme de ladite formulation, comme des agents lubrifiants, des agents de compactage ou des agents de démoulage comme notamment les stéarates de calcium et/ou magnésium en quantité pouvant aller jusqu'à 0,5% du poids de ladite formulation antitartre ;
  - \* des additifs autres comme des parfums, des inhibiteurs de corrosion, des agents de brillantage pour les métaux notamment.

La préparation des tablettes de formulation antitartre (A) peut être réalisée de manière conventionnelle par pressage dans un moule de la quantité désirée de formulation antitartre de l'invention sous forme particulière. Les pressions de compactage usuelles se situent aux alentours de 200 à 1000 Newton/cm<sup>2</sup>.

Une formulation antitartre particulière pour l'entretien de machines à laver la vaisselle et/ou pour l'entretien de la vaisselle en machine à laver la vaisselle, comprend :

- de 50 à 90%, de préférence de 60 à 90 % de son poids dudit agent antitartre acide (aa)
- de 5 à 40%, de préférence de 5 à 30 % de son poids d'au moins un agent effervescent et/ou désintégrant,
- de 0,2 à 10 %, de préférence de 1 à 5% de son poids d'au moins un agent séquestrant, phosphonate et /ou aminophosphonate notamment
- de 0,1 à 2 % de son poids d'au moins un agent antimottant, de la silice notamment

- de 0 à 0,5% de son poids d'un agent de démoulage, du stéarate de magnésium notamment.

Ladite formulation solide antitartre (A) pour l'entretien de machines à laver la vaisselle et/ou pour l'entretien de la vaisselle en machine à laver la  
5 vaisselle, est favorablement mise en œuvre dans la machine, par exemple à l'emplacement réservé au produit de prélavage classique, ou bien dans le panier à couverts, préalablement au programme de lavage principal par une formule lessivienne, lorsqu'une opération de prélavage à l'eau a été programmée. Elle peut également être mise en œuvre juste avant la mise en  
10 route de la pompe de cyclage du lave-vaisselle, lorsqu'aucune opération de prélavage n'a été programmée ; le temps s'écoulant entre le remplissage du lave-vaisselle et l'introduction de la lessive formant le bain de lavage principal, est suffisant pour constater un effet antitartre et antifilming.

La quantité de formulation (A) est telle que par dissolution dans l'eau  
15 introduite dans le lave-vaisselle, un pH de 2,5 à 6,5, de préférence de 3,5 à 6,5, tout particulièrement de 3,5 à 5,5, soit obtenu en une à deux minutes et maintenu pendant au moins 3 à 5 minutes, après la mise en route de la pompe de cyclage du lave-vaisselle. Une quantité de formulation de 4 à 10 grammes par litre d'eau convient généralement.

20 Une variante de réalisation de l'invention consiste en une formulation antitartre pour l'entretien de machines à laver la vaisselle et/ou pour l'entretien de la vaisselle en machine à laver la vaisselle, présentant en outre des propriétés détergentes.

Il s'agit d'une formulation bicomposant (AW) sous forme de tablette double  
25 couche ou multicouche comprenant

- une partie antitartre constituée par la formulation antitartre (A) décrite ci-dessus, et
- une partie lessivienne (W) susceptible de former un bain lessiviel aqueux de pH de 8 à 12, de préférence de 8 à 11,

30 ladite formulation antitartre (A) étant susceptible de former un bain aqueux de pH de 2,5 à 6,5, de préférence de 3,5 à 6,5, tout particulièrement de 3,5 à 5,5, préalablement à la formation dudit bain lessiviel, ce lorsque ladite formulation (AW) est mise en œuvre dans les conditions d'usage (« working conditions ») de la machine à laver la vaisselle.

35 La partie lessivienne (W) de la formulation bicomposant (AW) de l'invention peut être constituée par toute composition détergente solide classique pour le lavage de la vaisselle en machine.

Elle se présente sous forme de tablette.

Les pourcentages d'additifs de la partie lessivienne (W) mentionnés ci-après sont exprimés en poids de matière sèche par rapport au poids de composition détergente (partie lessivienne solide) exprimé en sec.

- Parmi les additifs usuels entrant dans les compositions détergentes solides
- 5 classiques pour le lavage de la vaisselle en machine, on peut citer notamment
- des agents tensioactifs en quantité pouvant aller de 0,5 à 10 %, de préférence de l'ordre de 1 à 5 % ; parmi ceux-ci on peut citer :
    - les agents tensioactifs anioniques (0 à 5%) du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>), sulfonates alcalins
    - 10 (alcoylbenzène sulfonates en C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>, alcoylsulfonates en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>), alcools gras en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alcoylsulfosuccinates en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>)...
    - les agents tensioactifs non ioniques (0,2 à 5%) du type alcoylphénols en
    - 15 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés ...
    - des agents améliorant les propriétés de surface des agents tensioactifs
    - 20 (« builders »), des agents alcalinisants, séquestrants ou des agents auxiliaires de nettoyage comme :
      - les phosphates minéraux solubles de métaux alcalins, en particulier les tripolyphosphates de métaux alcalins (0 à 70%),
      - les métagélicates et silicates de métaux alcalins (0 à 30%)
      - 25 • les carbonates, bicarbonates ou sesquicarbonates de métaux alcalins, les tetraborates de métaux alcalins (0 à 50%)
      - les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868 (0 à 80%, de préférence
      - 30 de 20 à 80%) ;
      - les phosphonates et aminophosphonates hydrosolubles tels que les
        - . éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates,
        - . aminotri(méthylène diphosphonate)
        - . vinylidiphosphonates
        - 35 . sels des oligomères ou polymères de l'acide vinylphosphonique ou vinylidiphosphonique
        - . les sels de co-oligomères ou copolymères statistiques de l'acide vinylphosphonique ou vinylidiphosphonique et de l'acide acrylique et/ou de

l'anhydride maléique et/ou de l'acide vinylsulfonique et/ou de l'acrylamidométhylpropane sulfonique

. les sels d'acides polycarboxyliques phosphonés

. les polyacrylates à terminaison(s) phosphonate(s)

- 5 . les sels de cotéromères de l'acide vinylphosphonique ou vinylphosphonique et d'acide acrylique comme ceux de la gamme BRIQUEST® ou MIRAPOL A300 ou 400 de RHODIA (0 à 2%) ;

- 10 • les sels hydrosolubles de polymères ou copolymères carboxyliques (0 à 10%) tels que les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide mésaconique, acide citraconique, acide méthylènedimaleique, et tout particulièrement les
- 15 polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915) ;

- 20 • les sels d'acides polyacétiques comme acide nitriloacétique, acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane dioïque, acide éthylènediamine tétraacétique, acide diéthylènetriamine pentaacétique (0 à 10 %) ;

- les sels solubles des acides citriques, acide gluconique ou acide tartrique (0 à 30%);

- des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non
- 25 à des activateurs de blanchiment acétylés comme la N,N,N',N'-tétraacétyléthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type des chloroisocyanurates (0 à 30 %) ;

- des charges du type sulfate de sodium, chlorure de sodium à raison de 0 à 50 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche ;

- 30 - d'autres additifs divers comme des enzymes (jusqu'à 10 %), parfums, colorants, agents inhibiteurs de corrosion des métaux ...

- des agents aidant à la compaction, comme les polyéthylèneglycols, ou à la désintégration des tablettes.

- 35 La partie lessivienne (W) de la formulation bicomposant (AW) peut éventuellement comprendre en outre un agent permettant de retarder sa dissolution, ce afin de faciliter la formation préalable du bain anti-tartre.



Parmi les agents capables de retarder la dissolution de la partie lessivienne, on peut mentionner les sels d'acides gras peu solubles comme le stéarate de sodium ou de calcium ( 0 à 3%, de préférence de 0,5 à 1,5 %).

5 La partie lessivienne (W) est sous forme de tablette ; elle peut être obtenue de manière conventionnelle par pressage dans un moule de la quantité désirée d'une composition détergente particulière renfermant les différents constituants de la partie lessivienne. Les pressions de compactage usuelles se situent aux alentours de 200 à 250 N/cm<sup>2</sup> . Une pression de compactage légèrement supérieure, par exemple de 400 à 600 N/cm<sup>2</sup>, peut  
10 permettre de retarder la dissolution de la partie lessivienne.

La quantité d'agent antitartre acide (aa) de la formulation (AW) de l'invention est telle que par dissolution dans l'eau introduite dans le lave-vaisselle, un pH de 2,5 à 6,5, de préférence de 3,5 à 6,5, tout particulièrement de 3,5 à 5,5, soit obtenu en une à deux minutes et maintenu pendant 3 à 5  
15 minutes, après la mise en route de la pompe de cyclage du lave-vaisselle.

La formulation antitartre (A) de la formulation bicomposant (AW) peut représenter de 12 à 30%, de préférence de 12 à 25% en poids par rapport au poids total de la formulation bicomposant (AW) de l'invention. Traditionnellement, les tablettes détergentes pour appareil ménager ont une  
20 masse de l'ordre de 22 à 30g, ledit appareil ménager fonctionnant avec un volume d'eau de lavage de l'ordre de 4 à 10 litres.

La formulation bicomposant (AW) est sous forme de tablette doublecouche ou multicouche, une ou plusieurs couches de partie antitartre (A) adhérant à une ou plusieurs couches de partie lessivienne (W).  
25 D'une manière préférentielle, la formulation (AW) est une tablette trois couches, formée d'une couche antitartre (A), d'une couche lessivienne (W) de vitesse de dissolution inférieure et d'une couche antitartre (A).

La mise en forme de la formulation bicomposant (AW) sous forme de tablettes multicouches peut être réalisée de manière conventionnelle.

30 La formulation bicomposant (AW) peut être favorablement mise en œuvre dans un appareil ménager à laver la vaisselle à raison de 22 à 30 grammes pour 4 à 10 litres d'eau de lavage.

L'eau d'alimentation peut être aussi bien une eau de ville adoucie (0 à 10° de dureté TH français) qu'une eau dure (20 à 45° TH français, voire plus ; TH =  
35 4mg de Ca<sup>++</sup> par litre). La température de l'eau d'alimentation est généralement de l'ordre de 5 à 25°C à l'entrée de l'appareil de lavage ; elle est généralement de l'ordre de 60°C à la fin du cycle de lavage. La formulation

(AW) de l'invention est tout particulièrement intéressante en eau dure, y compris dans des conditions extrêmes (au delà de 45° TH).

La formulation bicomposant (AW) présente une cinétique de dissolution séquencée, avec deux phases distinctes,

- 5       • d'abord une phase acide de pH de 2,5 à 6,5, de préférence de 3,5 à 6,5, tout particulièrement de 3,5 à 5,5, obtenue en une à deux minutes et maintenue pendant 3 à 5 minutes après la mise en route de la pompe de cyclage du lave-vaisselle
- 10       • puis une phase alcaline dont le pH se situe entre 8 et 12, de préférence entre 8 et 11, pendant une durée limitée par la vidange normale du lave-vaisselle à la fin du cycle de lavage.

Cette cinétique séquencée présente de nombreux avantages.

En effet, la présence d'une phase acide préalable à la phase de lavage permet de solubiliser les ions  $\text{Ca}^{++}$  de l'eau d'alimentation et ainsi :

- 15       • d'utiliser à la phase de lavage des compositions lessiviellles sans phosphates et/ou
- de diminuer à la phase de lavage le taux de séquestrants des compositions lessiviellles.

20       Ladite phase acide a en outre un effet détartrant de la vaisselle entartrée introduite dans la machine, ainsi que des éléments de chauffage et des parois intérieures de ladite machine.

Une amélioration de l'enlèvement des salissures a également été constaté.

Il est particulièrement intéressant de mettre en œuvre une formulation bicomposant (AW) dans laquelle la partie antitartre (A) comprend un  
25       phosphonate ou une aminophosphonate séquestrant hydrosoluble (2 à 10% du poids de la partie calcaire) ; ledit phosphonate ou aminophosphonate complexe les ions  $\text{Ca}^{++}$  de l'eau d'alimentation, l'acide non totalement consommé à la phase acide étant transformé à la phase de lavage en un sel alcalin hydrosoluble à propriété séquestrante (adipate de sodium par  
30       exemple) ; ce sel alcalin restant, après vidange de l'eau de lavage, au moins partiellement sur la vaisselle et les parois de la machine sous forme d'un film, conserve ses propriétés séquestrantes lors du cycle de rinçage.

Un troisième objet de l'invention consiste en un procédé pour éviter et/ou  
35       éliminer le dépôt de précipités calciques sur la vaisselle, par prélavage de la vaisselle dans un appareil automatique de lavage, et ce préalablement à une opération de lavage principal, à l'aide d'une quantité efficace de la formulation antitartre (A) ci-dessus décrite.

Les quantités et les conditions de mise en œuvre de ladite formulation antitartre (A) ont déjà été décrites ci-dessus.

Un quatrième objet de l'invention consiste en un procédé pour éviter et/ou éliminer le dépôt de précipités calciques sur la vaisselle, par lavage de la  
5 vaisselle dans un appareil automatique de lavage, à l'aide d'une quantité efficace d'une formulation antitartre/détergente bicomposant (AW) sous forme de tablette double ou multicouche, comprenant

- une partie antitartre constituée par la formulation solide antitartre (A) décrite ci-dessus, et

- 10 • une partie lessivienne (W) susceptible de former un bain lessiviel aqueux de pH de 8 à 12, de préférence de 8 à 11,

ladite formulation solide antitartre (A) étant susceptible de former un bain aqueux de pH de 2,5 à 6,5, de préférence de 3,5 à 6,5, tout particulièrement de 3,5 à 5,5, préalablement à la formation dudit bain lessiviel,

15 ce lorsque ladite formulation est mise en œuvre dans les conditions d'usage (« working conditions ») de la machine à laver la vaisselle.

Les quantités et les conditions de mise en œuvre de ladite formulation antitartre/détergente (AW) ont déjà été décrites ci-dessus.

20

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

**Exemples1 - 6**

On prépare à l'aide d'un ensemble piston/cylindre et une pression de compactage de 300 N/cm<sup>2</sup> des tablettes de 9 grammes (25 mm de diamètre x 20 mm de hauteur) dont la composition est donnée au tableau 1 suivant :

**Tableau 1**

Exemple	1	2	3	4	5	6
Acide sulfamique	-	-	-	-	81	-
Acide citrique	88	-	-	46	-	28
Acide tartrique	-	85	-	-	-	-
Acide adipique	-	-	85	28	-	50
Acide glutarique	2	4	-	15	4	8
Acide succinique	1	2	-	-	2	4
Bicarbonate de Na	7	7	10	7	10	7
Mirapol A 400	1	1	1	2	-	
Briquest ADPA	-	-	5	-	2	2
Tixosil 43	1	1	-	2	1	1
Performance antitartre de nettoyage/entretien	+++	+++	++	+++	+++	+++
Performance antitartre sur les verres filmés	+++	+++	++	+++	+++	+++

- MIRAPOL A 400 : sel de Na d'acide polycarboxylique phosphoné de RHODIA
- TIXOSIL 43 : silice précipitée de RHODIA
- BRIQUEST ADPA : Hydroxyethyl diphosphonate sel de sodium

Chaque tablette est testée quant à sa capacité de nettoyage/entretien des parois et des résistances d'un lave-vaisselle de marque Bosch, selon le test suivant :

- on réalise en eau dure (45°TH), dans le lave-vaisselle vide, 10 lavages successifs en cycle « éco » à 65°C (c'est-à-dire sans prélavage), à l'aide de la formulation alcaline classique B dont la composition est donnée au tableau 2 ; on constate que les parois du lave-vaisselle sont recouvertes d'un voile blanc et les résistances d'un film opaque ;

- on procède alors à l'entretien/nettoyage du lave-vaisselle vide
  - soit en réalisant un cycle de trempage à froid avec la tablette à tester ; on constate que les voiles et films calcaire sur les parois et résistances ont disparu ;
  - 5       - soit un cycle de lavage « éco », en eau dure (45°TH) à chaud (65°C) dans le lave-vaisselle vide ; la performance antitartre est donnée au tableau 1 et notée comme suit :
- +       : signifie que l'intensité du voile blanc ou du film est réduite
- ++     : signifie que l'intensité du voile blanc ou du film est fortement réduite
- 10   +++ : signifie que le voile blanc ou le film est éliminé totalement.

### **Exemple 7 comparatif**

- 15   - Etape 1 de dépôt de film à l'aide de la formulation C -
- Dans un lave vaisselle de marque Bosch (dont on a éliminé les résines échangeuses d'ions) alimenté avec de l'eau de ville présentant une dureté totale de 45° Th, on procède à 5 lavages cumulés de verres initialement propres (cycles "éco" à 65°C) en utilisant la formulation C (une tablette de 24g
- 20   à chaque lavage) dont la composition est donnée au tableau 2.
- Après les 5 lavages complets, on obtient des verres fortement « filmés » présentant un voile calcaire très visible. Les résistances et les parois en inox du lave vaisselle sont également recouvertes d'un voile calcaire blanc.
- Etape 2 de lavage avec la formulation classique B -
- 25   On remet les verres filmés dans le lave vaisselle ; on procède à un nouveau cycle de lavage avec une tablette (20g) de formulation classique B, dont la composition est donnée au tableau 2, sans changer les conditions de dureté d'eau. Après ce nouveau lavage, on constate qu'il n'y a pas eu d'élimination du voile ni sur les verres ni sur les parois et la résistance chauffante du lave
- 30   vaisselle.

### **Exemple 8**

- 35   On répète l'étape 1 de l'exemple 7 comparatif.
- On remet les verres filmés dans le lave vaisselle ; on procède à un cycle de lavage « universel » en eau dure (45°TH), comprenant une étape de prélavage à froid (d'une durée de 10 minutes) avec une tablette antitartre de composition

donnée au tableau 1, suivie d'une vidange, puis une étape de lavage à 65°C à l'aide d'une tablette de 20g de lessive alcaline classique B donnée au tableau 2.

Les résultats de performance antitartre sur les verres filmés figurent au tableau

5 1.

### **Exemple 9**

10 On prépare avec la formulation antitartre acide A de l'exemple 4 et la partie lessivielle W dont la composition est donnée au tableau 2, une formulation bicomposant AW selon l'invention sous forme de tablettes 3 couches constituées de

- 3,5g de partie antitartre acide
- 15 • 17 g de partie lessivielle
- 3,5 g de partie antitartre acide

On répète l'étape 1 de l'exemple 7 comparatif.

On remet les verres filmés dans le lave vaisselle ; on procède à un nouveau cycle de lavage « éco » (sans prélavage) à 65°C, avec une tablette (24g) de  
20 formulation bicomposant AW du tableau 2, sans changer les conditions de dureté d'eau. Après ce nouveau lavage , on constate que les verres sont translucides et que les parois et la résistance du lave vaisselle ne sont plus recouvertes de calcaire. On note donc ici un effet curatif de la formule selon l'invention, à la fois sur le calcaire installé sur les verres et sur la machine à  
25 laver.

### **Exemple 10**

30 On réalise 10 lavages cumulés de verres initialement propres (eau de 45°Th ; cycles « eco à 65°C) à l'aide de la formulation bicomposant AW du tableau 2 (tablette de 24g à chaque cycle de lavage).

On constate qu'au bout de 10 lavages, les verres ne présentent pas de voile calcaire et qu'il n'y a pas de voile sur les parois du lave vaisselle. On démontre  
35 ainsi l'effet préventif qui est durable dans le temps et quelque soit le nombre de cycles de lavages cumulés effectués en eau dure .

**Exemple 11 comparatif**

On réalise 10 lavages cumulés de verres initialement propres (eau de 45°Th ; cycles « eco à 65°C) à l'aide de la formulation classique B donnée au tableau 2 (tablette de 24g à chaque cycle de lavage).

On examine les verres après chaque fin de cycle.

On constate qu'il n'y a pas de formation de voiles jusqu'au 5° cycle ; un film apparaît à partir du 6° cycle et s'amplifie ensuite progressivement pour devenir très visible après le 8° cycle.

Tableau 2

Formulation bicomposant AW					
<u>Partie acide A</u>					
Formulation antitartre de l'ex. 4					
<u>Partie</u> <u>lessivielle W</u>	%	Formulation B Classique (%)		Formulation C « filmante » (%)	
Cogranulés carbonate/silicate Nabion 15**	50	Cogranulés carbonate/silicate Nabion 15**	45	Cogranulés carbonate/silicate Nabion 15**	45
Carbonate de sodium	13	Carbonate de sodium	6	Carbonate de sodium	8
Citrate de sodium	15	Citrate de sodium	25	Citrate de sodium	25
Polyacrylate de sodium (masse 4500)	5	Polyacrylate de sodium (masse 4500)	5	Polyacrylate de sodium (masse 4500)	5
Perborate de sodium, 1 H <sub>2</sub> O	10	Perborate de sodium, 1 H <sub>2</sub> O	10	Perborate de sodium, 1 H <sub>2</sub> O	10
Activateur TAED	5	Activateur TAED	5	Activateur TAED	5
Enzymes	2	Enzymes	2	Enzymes	2
		BRIQUEST ADPA*	2		

5 \* BRIQUEST ADPA : Hydroxyethyl diphosphonate sel de sodium

\*\* Nabion15® : cogranulés de carbonate de sodium et de silicate de sodium commercialisés par RHODIA



## REVENDICATIONS

1) Formulation antitartre (A) pour l'entretien de machine à laver la vaisselle  
5 et/ou pour l'entretien de la vaisselle en machine à laver la vaisselle, ladite  
formulation (A) étant caractérisée

- en ce qu'elle se présente sous la forme de tablette susceptible de former  
un bain aqueux de pH de 2,5 à 6,5, de préférence de 3,5 à 6,5, tout  
particulièrement de 3,5 à 5,5, dans les conditions d'usage (« working  
10 conditions ») de la machine à laver la vaisselle, préalablement à une  
opération de lavage principal
- et en ce qu'elle comprend un agent antitartre acide (aa) de point de fusion  
au moins égal à 80°C présentant une solubilité d'au moins 15g/l dans de  
l'eau de ville à sa température d'alimentation.

15

2) Formulation antitartre (A) selon la revendication 1), caractérisée en ce  
que ledit agent antitartre acide (aa) présente un pKa compris entre 2 et 6.

3) Formulation antitartre (A) selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en  
20 ce que ledit agent antitartre acide (aa) est choisi parmi

- les acides aliphatiques polycarboxyliques contenant de 2 à 10 atomes de  
carbone, notamment les acides aliphatiques dicarboxyliques contenant de 2 à  
10 atomes de carbone
- les hydroxyacides ou acides-alcools, comme l'acide citrique, les acides  
25 tartriques
- l'acide sulfamique
- les orthophosphates et pyrophosphates acides monosodiques ou disodiques,  
et leurs hydrates
- le sulfate acide de sodium
- 30 - ou leurs mélanges, notamment ceux à base d'acide glutarique.

4) Formulation antitartre (A) selon quelconque des revendications 1) à 3),  
caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 50%, de préférence au moins  
60% en poids d'agent antitartre acide (aa).

35

5) Formulation antitartre (A) selon quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce qu'elle comprend

- de 50 à 90%, de préférence de 60 à 90 % de son poids dudit agent antitartre acide (aa)
- 5 • de 5 à 40%, de préférence de 5 à 30 % de son poids d'au moins un agent effervescent et/ou désintégrant,
- de 0,2 à 10 %, de préférence de 1 à 5% de son poids d'au moins un agent séquestrant, phosphonate et /ou aminophosphonate notamment
- 10 • de 0,1 à 2 % de son poids d'au moins un agent antimottant, de la silice notamment
- de 0 à 0,5% de son poids d'un agent de démoulage, du stéarate de magnésium notamment.

6) Formulation antitartre (A) selon quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce qu'elle présente en outre des propriétés détergentes.

7) Formulation selon la revendication 6), caractérisée en ce que ladite formulation est une formulation bicomposant (AW) sous forme de tablette double couche ou multicouche comprenant

- 20 • une partie antitartre constituée par la formulation antitartre (A) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 5), et
  - une partie lessivielle (W) susceptible de former un bain lessiviel aqueux de pH de 8 à 12, de préférence de 8 à 11,
- ladite formulation antitartre (A) étant susceptible de former un bain aqueux de
- 25 pH de 2,5 à 6,5, de préférence de 3,5 à 6,5, tout particulièrement de 3,5 à 5,5, préalablement à la formation dudit bain lessiviel,
- ce lorsque ladite formulation (AW) est mise en œuvre dans les conditions d'usage (« working conditions ») de la machine à laver la vaisselle.

8) Formulation selon la revendication 7), caractérisée en ce que la partie lessivielle (W) est constituée par toute composition détergente solide classique pour le lavage de la vaisselle en machine.

9) Formulation selon la revendication 7) ou 8), caractérisée en ce que la formulation antitartre (A) représente de 12 à 30%, de préférence de 12 à 25% en poids par rapport au poids total de la formulation bicomposant (AW).

10) Formulation selon l'une quelconque des revendication 7) à 9), caractérisée en ce qu'elle est mise en œuvre dans un appareil ménager à laver la vaisselle à raison de 22 à 30 grammes pour 4 à 10 litres d'eau de lavage.

5

11) Procédé pour éviter et/ou éliminer le dépôt de précipités calciques sur la vaisselle, par pré lavage de la vaisselle dans un appareil automatique de lavage, et ce préalablement à une opération de lavage principal, à l'aide d'une quantité efficace de la formulation antitartre (A) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 5).

10

12) Procédé selon la revendication 11), caractérisé en ce que ladite formulation antitartre (A) est mise en œuvre à raison de 4 à 10 grammes par litre d'eau.

15

13) Procédé pour éviter et/ou éliminer le dépôt de précipités calciques sur la vaisselle, par lavage de la vaisselle dans un appareil automatique de lavage, à l'aide d'une quantité efficace d'une formulation antitartre/détergente bicomposant (AW) sous forme de tablette double ou multicouche faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 7) à 9).

20

14) Procédé selon la revendication 13), caractérisé en ce que ladite formulation antitartre/détergente bicomposant (AW) est mise en œuvre à raison de 22 à 30 grammes pour 4 à 10 litres d'eau de lavage.

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCI/FR 02/03611

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/20 C11D17/04 C11D3/00 C11D11/00  
C11D3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 1 061 123 A (UNILEVER) 20 December 2000 (2000-12-20) page 2, line 1 -page 3, line 20; claims	1-4, 6-8, 10-14 5, 9
X A	EP 0 612 843 A (UNILEVER) 31 August 1994 (1994-08-31) abstract page 3 -page 4 claims	1-4, 6-8, 11, 13 5, 9, 10, 12, 14
X A	EP 0 851 024 A (UNILEVER) 1 July 1998 (1998-07-01) page 6, line 20 -page 12, line 21 claims 1-9 -/--	1-3, 6-8, 11-14 4, 5, 9, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2003

Date of mailing of the international search report

11/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/03611

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 200 22 229 U (HENKEL) 12 July 2001 (2001-07-12) claims 1,3,22-30 ----	1-3,6-14 ✓
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 January 1999 (1999-01-29) -& JP 10 279991 A (LION CORP), 20 October 1998 (1998-10-20) abstract ----	1-3,6-14
A	US 4 392 977 A (ALTENSCHOEPFER ET AL) 12 July 1983 (1983-07-12) claims ----	1-3
A	FR 2 477 174 A (LICHTENBERG) 4 September 1981 (1981-09-04) claims ----	1-8
A	WO 99 32592 A (JOHNSON & SON) 1 July 1999 (1999-07-01) claims ----	1-3,7
A	DE 198 47 281 A (HENKEL) 20 April 2000 (2000-04-20) page 11, line 13 - line 36; claims 1-8 ----	1-3,5-8, 11-14
A	EP 0 504 091 A (VIKING INDUSTRIES) 16 September 1992 (1992-09-16) claims 1-6 -----	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03611

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1061123	A	20-12-2000	EP 1061123 A1	20-12-2000
EP 0612843	A	31-08-1994	EP 0612843 A1	31-08-1994
EP 0851024	A	01-07-1998	US 5783540 A	21-07-1998
			CA 2223467 A1	23-06-1998
			EP 0851024 A2	01-07-1998
DE 20022229	U	12-07-2001	DE 10032611 A1	24-01-2002
			DE 20022229 U1	12-07-2001
			AU 8389401 A	21-01-2002
			WO 0204588 A1	17-01-2002
JP 10279991	A	20-10-1998	NONE	
US 4392977	A	12-07-1983	DE 3002789 A1	30-07-1981
			AT 7709 T	15-06-1984
			DE 3163783 D1	05-07-1984
			EP 0033111 A1	05-08-1981
FR 2477174	A	04-09-1981	FR 2477174 A1	04-09-1981
WO 9932592	A	01-07-1999	US 5895781 A	20-04-1999
			AU 740711 B2	15-11-2001
			AU 1923799 A	12-07-1999
			CA 2316334 A1	01-07-1999
			EP 1042440 A1	11-10-2000
			WO 9932592 A1	01-07-1999
			US 5910475 A	08-06-1999
DE 19847281	A	20-04-2000	DE 19847281 A1	20-04-2000
			WO 0022087 A1	20-04-2000
EP 0504091	A	16-09-1992	DK 47091 A	16-09-1992
			DE 69229366 D1	15-07-1999
			DE 69229366 T2	07-10-1999
			EP 0504091 A1	16-09-1992
			ES 2132113 T3	16-08-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

No de Internationale No  
PCT/FR 02/03611

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    C11D17/00    C11D3/20    C11D17/04    C11D3/00    C11D11/00 C11D3/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    C11D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X  A	EP 1 061 123 A (UNILEVER) 20 décembre 2000 (2000-12-20) page 2, ligne 1 -page 3, ligne 20; revendications ---	1-4, 6-8, 10-14 5,9
X  A	EP 0 612 843 A (UNILEVER) 31 août 1994 (1994-08-31) abrégé page 3 -page 4 revendications ---	1-4, 6-8, 11,13 5,9,10, 12,14
X  A	EP 0 851 024 A (UNILEVER) 1 juillet 1998 (1998-07-01) page 6, ligne 20 -page 12, ligne 21 revendications 1-9 ---	1-3, 6-8, 11-14 4,5,9,10
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
4 mars 2003	11/03/2003	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Serbetsoglou, A	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D 1de Internationale No  
PCT/FR 02/03611

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 200 22 229 U (HENKEL) 12 juillet 2001 (2001-07-12) revendications 1,3,22-30 ---	1-3,6-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 janvier 1999 (1999-01-29) -& JP 10 279991 A (LION CORP), 20 octobre 1998 (1998-10-20) abrégé ---	1-3,6-14
A	US 4 392 977 A (ALTENSCHOEPFER ET AL) 12 juillet 1983 (1983-07-12) revendications ---	1-3
A	FR 2 477 174 A (LICHTENBERG) 4 septembre 1981 (1981-09-04) revendications ---	1-8
A	WO 99 32592 A (JOHNSON & SON) 1 juillet 1999 (1999-07-01) revendications ---	1-3,7
A	DE 198 47 281 A (HENKEL) 20 avril 2000 (2000-04-20) page 11, ligne 13 - ligne 36; revendications 1-8 ---	1-3,5-8, 11-14
A	EP 0 504 091 A (VIKING INDUSTRIES) 16 septembre 1992 (1992-09-16) revendications 1-6 -----	1-8



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D<sub>1</sub> le Internationale No

PCT/FR 02/03611

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1061123	A	20-12-2000	EP 1061123 A1	20-12-2000
EP 0612843	A	31-08-1994	EP 0612843 A1	31-08-1994
EP 0851024	A	01-07-1998	US 5783540 A	21-07-1998
			CA 2223467 A1	23-06-1998
			EP 0851024 A2	01-07-1998
DE 20022229	U	12-07-2001	DE 10032611 A1	24-01-2002
			DE 20022229 U1	12-07-2001
			AU 8389401 A	21-01-2002
			WO 0204588 A1	17-01-2002
JP 10279991	A	20-10-1998	AUCUN	
US 4392977	A	12-07-1983	DE 3002789 A1	30-07-1981
			AT 7709 T	15-06-1984
			DE 3163783 D1	05-07-1984
			EP 0033111 A1	05-08-1981
FR 2477174	A	04-09-1981	FR 2477174 A1	04-09-1981
WO 9932592	A	01-07-1999	US 5895781 A	20-04-1999
			AU 740711 B2	15-11-2001
			AU 1923799 A	12-07-1999
			CA 2316334 A1	01-07-1999
			EP 1042440 A1	11-10-2000
			WO 9932592 A1	01-07-1999
			US 5910475 A	08-06-1999
DE 19847281	A	20-04-2000	DE 19847281 A1	20-04-2000
			WO 0022087 A1	20-04-2000
EP 0504091	A	16-09-1992	DK 47091 A	16-09-1992
			DE 69229366 D1	15-07-1999
			DE 69229366 T2	07-10-1999
			EP 0504091 A1	16-09-1992
			ES 2132113 T3	16-08-1999